

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-176378

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl.

C08L 7/00
C08G 65/331
C08K 3/00
C08K 5/101
C08K 5/11
C08K 5/12
C08K 5/17
C08K 5/548
C08L 9/00
C08L 23/22

(21)Application number : 2002-283435

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
KAO CORP

(22)Date of filing : 27.09.2002

(72)Inventor : NOHARA DAISUKE
DOBASHI MASAOKI
NISHI ISAO
TAKANO TETSUO

(30)Priority

Priority number : 2001310497 Priority date : 05.10.2001 Priority country : JP

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition having excellent dispersibility of an inorganic filler and an improved storage modulus without increasing the viscosity of an unvulcanized rubber, without deteriorating processability and without causing surface roughening of the rubber.

SOLUTION: This rubber composition comprises the inorganic filler and a compound having one reactive group A with the rubber and one adsorbing group or one reactive group B for the inorganic filler in the same molecule, a compound having one reactive group A with the rubber and one amino group in the same molecule or an acrylic ester or a methacrylic ester having a specific structure and further, as necessary, a silane coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176378

(P2003-176378A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/331		C 0 8 G 65/331	4 J 0 0 5
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/101		5/101	
5/11		5/11	
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-283435 (P2002-283435)

(22) 出願日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-310497 (P2001-310497)

(32) 優先日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 野原 大輔

東京都小平市小川町3-1-1 株式会社

ブリヂストン技術センター内

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 無機充填剤の分散性に優れ、未加硫ゴムの粘度を上げず、加工性を損なうことなく、ゴムの表面荒れがない上、貯蔵弾性率が改良されたゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 無機充填剤と共に、同一分子内にゴムに対する反応基Aと前記無機充填剤に対する吸着基又は反応基Bとを各々1個以上有する化合物、同一分子内にゴムに対する反応基Aとアミノ基とを各々1個以上有する化合物、又は特定の構造のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを含み、さらに場合によりシランカップリング剤を含むゴム組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム、(B)無機充填剤及び(C)同一分子内に前記ゴム(A)に対する反応基Aを1個以上、前記無機充填剤(B)に対する吸着基Bを2個以上有する化合物、を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 (A)天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム、(B)無機充填剤及び(D)同一分子内にマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸から誘導される、前記ゴム(A)に対する反応基Aとアミノ基とを各々1個以上有する化合物、を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項3】 前記反応基Aが、非芳香族共役2重結合基又は2重結合にカルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基及びアミド基から選ばれる1種が隣接した基であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 前記吸着基Bが、カルボキシル基であることを特徴とする請求項1又は3に記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記アミノ基が3級のアミノ基であるこ

とを特徴とする請求項2記載のゴム組成物。

【請求項6】 アミノ基が脂肪族3級アミンから誘導される基であることを特徴とする請求項2又は5に記載のゴム組成物。

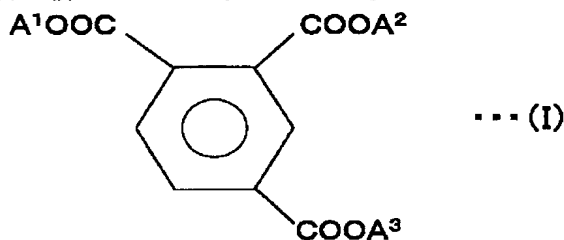
【請求項7】 前記反応基Aが、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸から誘導される基であることを特徴とする請求項1、3又は4に記載のゴム組成物。

【請求項8】 前記化合物(C)がさらにオキシアルキレン基を有することを特徴とする請求項1、3、4及び7のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項9】 前記化合物(C)が多塩基酸の部分エステルであることを特徴とする請求項1、3、4、7及び8のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項10】 前記化合物(C)が以下の化学式(I)～(III)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項1、3、4及び7～9のいずれかに記載のゴム組成物。

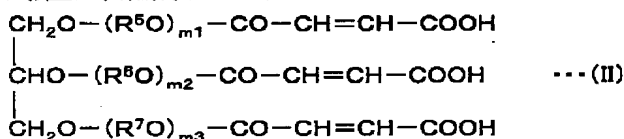
【化1】



【式中、A¹、A²及びA³はこれらのうち一つが式-(R¹O)_n-CO-CR²=CR³-R⁴で表される基であり(ここでR¹は炭素数2～4のアルキレン基、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子又はメチ

ル基、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1～30の数である)、他は水素原子である。】

【化2】



(式中、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基であり、m₁、m₂及びm₃はそれぞれオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す数で、

m₁+m₂+m₃が0～90となる数である)

【化3】

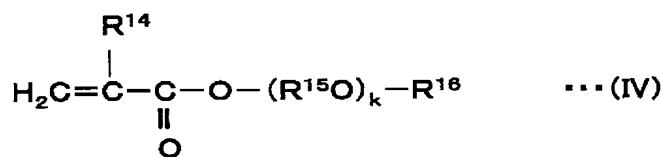


【式中、R⁸は、式-R⁹O-で示される基、式-(R¹⁰O)_s-で示される基、式-CH₂CH(OH)CH₂O-で示される基又は式-(R¹¹O-COR¹²-COO-)_t-R¹¹O-で示される基である。R⁹は炭素数2～36のアルキレン基、アルケニレン基又は2価の芳香族炭化水素基、R¹⁰は炭素数2～4のアルキレン基、sはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1～60の数、R¹¹は炭素数2～18のアルキレン基、アルケニレン基、2価の芳香族炭化水素基又は-

(R¹³O)_u-R¹³-(R¹³は炭素数2～4のアルキレン基、uはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1～30の数)、R¹²は炭素数2～18のアルキレン基、アルケニレン基又は2価の芳香族炭化水素基、tは平均値で1～30の数である。】

【請求項11】 (A)天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム、(B)無機充填剤及び(E)一般式(IV)

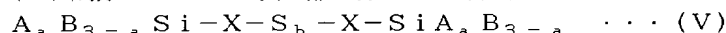
【化4】



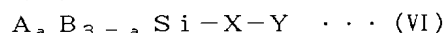
〔式中、 R^{14} は水素、又はメチル基を示し、 R^{15} はエチレン基またはプロピレン基を示し、 R^{16} は飽和若しくは不飽和のアルキル基、アリール基または一部または2か所以上が $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ で置換されたものであり、 R^{16} 部分の末端にカルボキシル基を持ち、かつ、式中 k は0～30の整数である。〕で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって分子量250以上のものを含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項12】 (A)成分100質量部当たり、(B)成分10～140質量部を含む請求項1～11のいずれかに記載のゴム組成物。

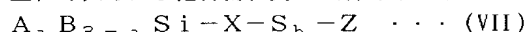
【請求項13】 (A)成分100質量部当たり、(C)、(D)又は(E)成分0.1～10質量部を含



〔式中、 A は $\text{C}_c \text{H}_{2c+1} \text{O}$ (c は1～3の整数)又は塩素原子、 B は炭素数1～3のアルキル基、 X は炭素数1～9の飽和または不飽和アルキレン基あるいは炭素数7～15のアリーレン基、 a は1～3の整数、 b は1以上の整数で分布を有することもある。但し、 a が1のときは2つの B は同じであっても異なってもよく、 a が2又は3のときは2つ又は3つの A は同じであっても異なってもよい。〕で表される化合物、一般式



〔式中、 A 、 B 、 X 、 a は前記と同様、 Y はメルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基〕で表される化合物、及び一般式(VII)



〔式中、 A 、 B 、 X 、 a 、 b は前記と同様、 Z はベンゾチアゾリル基、 N 、 N -ジメチルチオカルバモイル基又はメタクリロイル基、炭素数1～15の飽和又は不飽和の炭化水素基〕で表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種である請求項17記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、補強用充填剤として、無機充填剤を含有したゴム組成物であって、加工性及び貯蔵弾性率が改良されたゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴム用補強充填剤としては、カーボンブラックが多用されている。これは、カーボンブラックが他の充填剤に比べて、高い補強性と優れた耐摩耗

む請求項1～12のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項14】 前記(B)無機充填剤がシリカである請求項1～13のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項15】 さらに(F)脂肪族アミン、を含むことを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項16】 (F)脂肪族アミンが、脂肪族3級アミンであることを特徴とする請求項15に記載のゴム組成物。

【請求項17】 さらに、(G)シランカップリング剤を(B)成分に対して1～20質量%の割合で含む請求項1～16のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項18】 (G)シランカップリング剤が、一般式(V)

性を付与し得るからである。一方、近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車の燃料消費節約を目的として、タイヤ用ゴムの低発熱化を図る場合、カーボンブラックの充填量の減量、あるいは大粒径のカーボンブラックの使用が考えられるが、いずれの場合も、補強性、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性が低下するのを免れないことが知られている。他方、低発熱性と湿潤路面でのグリップ性を両立させる充填剤として、含水ケイ酸(湿式シリカ)が知られているが(例えば特許文献1～8参照)、この湿式シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカの分散を良くするためには混練時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカの分散が不十分のためゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押出しなどの加工性に劣るなどの欠点を有していた。さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着し、ゴム組成物の加硫が十分に行われず、貯蔵弾性率が上がらないという欠点を有していた。

【0003】上記欠点を改良するために、シランカップリング剤が開発されたが、依然として、シリカの分散は十分なレベルに達しておらず、特に、工業的に、良好なシリカ粒子の分散を得ることは困難であった。また、タイヤの操縦安定性に寄与する貯蔵弾性率を改良する為には、カーボン・シリカ等の補強性充填剤の配合量を増す、あるいはより小粒径物を配合する等の手法があるが、何れも未加硫ゴムの加工性の悪化は免れない。さらには、ある種の硬化性樹脂を添加する手法もあるが、発熱性が悪化するというデメリットがある。

【0004】一方、シリカ配合ゴムの省燃費性を損なわずに操縦安定性を向上させる方法として、樹脂を添加する方法が知られているが(例えば特許文献9、特許文献10参照)、これらの樹脂とゴムとの相溶性は不十分であり、加硫ゴムの表面荒れが生じる等の問題を有している。また、重合性不飽和結合と特定の官能基をもった化合物を添加したゴム組成物が提案されているが(例えば特許文献11)、これらの化合物では貯蔵弾性率を向上させる効果が不十分であった。

【0005】

【特許文献1】特開平3-252431号公報

【特許文献2】特開平6-248116号公報

【特許文献3】特開平7-70369号公報

【特許文献4】特開平7-188466号公報

【特許文献5】特開平7-196850号公報

【特許文献6】特開平8-225684号公報

【特許文献7】特開平8-245838号公報

【特許文献8】特開平8-337687号公報

【特許文献9】特開2000-80205号公報

【特許文献10】特開2000-290433号公報

【特許文献11】特開2002-179841号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、無機充填剤の分散性に優れ、従って未加硫ゴムの粘度を上げず、加工性を損なうことなく、ゴムの表面荒れがない上、貯蔵弾性率が改良されたゴム組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、(A)天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム、(B)無機充填剤、及び(C)同一分子内にゴム(A)に対する反応基Aを1個以上と無機充填剤(B)に対する吸着基Bを2個以上有する化合物、(D)同一分子内にゴム(A)に対する反応基Aとしてマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸から誘導される基Aとアミノ基とを各々1個以上有する化合物、又は(E)特定の構造を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選ばれる化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするゴム組成物がその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

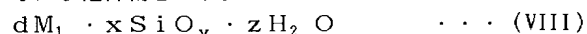
【0008】

【発明の実施の形態】本発明におけるゴム組成物は、(A)天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムを必須成分とするが、ここで、ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソプレン合成ゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などが挙げられ

る。この(A)成分の天然ゴムやジエン系合成ゴムは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】次に、本発明のゴム組成物において、

(B)成分としては、無機充填剤が用いられるが、ここで無機充填剤とは、シリカ又は下記一般式(VIII)で表される化合物をいう。



ここで、式(VIII)中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 d 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である。尚、一般式(VII I)において、 x 、 z がともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

【0010】上記一般式(VIII)で表わされる無機充填材としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナ一水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム[$Al_2(CO_3)_2$]、水酸化マグネシウム[$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウム-マグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウム-カルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸-マグネシウム-カルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム[$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム[$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩などが使用できる。また、前記一般式(VIII)中の M_1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

【0011】一般式(VIII)で表されるこれらの無機化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの化合物はシリカと混合して使用することもできる。本発明では上記無機充填剤のうち特にシリカが好ましい。

【0012】また、本発明における無機充填剤は、その粒径が0.01~10 μ mの粉体であることが好ましい。粒径が0.01 μ m未満ではグリップ力の向上が望めない割に混練作業が悪化し、10 μ mを超えると貯蔵弾性率が極端に低下し、耐摩耗性が悪くなるため好ましくない。また、これらの効果の観点から、粒径は0.05~5 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0013】上記無機充填剤は、水銀圧入法で測定した比表面積が80~300m²/gの範囲にあるものが好ましく用いられる。この比表面積を80m²/g~300m²/gとすることにより無機充填剤のゴムへの分散がよくなり、ゴム組成物の加工性、耐摩耗性が良好となる。補強性、加工性及び耐摩耗性のバランスなどの面から、より好ましい比表面積は100~250m²/gの範囲である。なお、この比表面積(S_{Hg})の算出法は、細孔を円筒形と仮定し、 S_{Hg} (m²/g)= $2V/r$ 〔 V =全細孔容積(m³/g)、 r =平均細孔半径(m)〕で算出する。

【0014】本発明の組成物において、この(B)成分の無機充填剤の含有量は、前記(A)成分100質量部当たり、10~140質量部の範囲が好ましい。この含有量を10~140質量部とすることにより、補強性その他のゴム物性に悪影響を与えることなく本発明の目的を達成することができる。この(B)成分の含有量はさらに20~90質量部が好ましい。

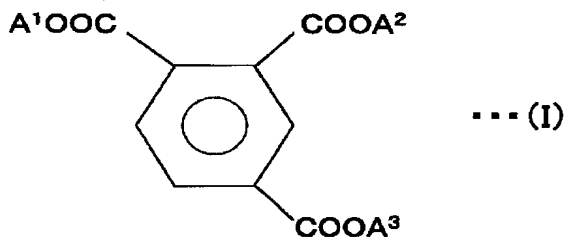
【0015】本発明の(C)同一分子内にゴムに対する反応基Aを1個以上と無機充填剤に対する吸着基Bを2個以上有する化合物において、ゴムに対する反応基Aは、2重結合を有する基であって、該2重結合を活性化する基が隣接するものが好ましく、特に非芳香族共役2重結合基又は2重結合にカルボニル基、カルボキシル

基、オキシカルボニル基及びアミド基から選ばれる1種が隣接した基であることが好ましい。尚、ここで隣接とは2重結合の両端又は一方にカルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基及びアミド基から選ばれる1種を有することをいう。

【0016】本発明の化合物(C)としては、反応基Aがマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸から誘導される基であることが好ましく、中でもマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸から誘導される基、特にマレイン酸、アクリル酸から誘導される基であることが最も好ましい。吸着基Bに関しては、カルボキシル基が好ましい。また、化合物(C)はさらにオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基を有することによって、ゴムとの相溶性が向上し、シリカ等の無機充填剤(B)との親和性が良好となる。オキシアルキレン基の平均付加モル数は、ゴムに対する反応基Aの個数1個当たり、1~30モルの範囲であることが好ましく、さらには1~20モル、特に2~15モルの範囲であることが好ましい。化合物(C)の具体例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、クエン酸等のポリカルボン酸のモノ((メタ)アクリロイルオキシアルキル)エステル(ここで((メタ)アクリロイルは、メタクリロイル又はアクリロイルを示す);マレイン酸モノリンゴ酸エステル等の不飽和カルボン酸とオキシカルボン酸との(ポリ)エステル;エチレングリコール、ヘキサングリコール、シクロヘキサングリコール等のジオールとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸との両末端にカルボキシル基を有するエステル;N-(2-カルボキシエチル)マレアミド酸等のN-(カルボキシアルキル)マレアミド酸;下記式(I)(II)又は(III)で表される化合物が挙げられる。

【0017】

【化5】

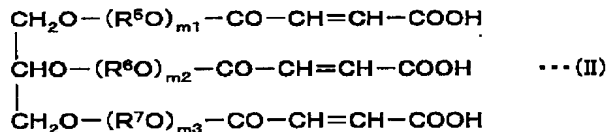


【0018】式中、A¹、A²及びA³はこれらのうちの1つが式-(R¹O)_n-CO-CR²=CR³-R⁴で表される基であり、他は水素原子である。ここでR¹は炭素数2~4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基である。またR²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、好ましく

はR²が水素原子又はメチル基、R³及びR⁴が水素原子である。nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1~30の数であり、好ましくは1~20、さらには好ましくは2~15の数である。

【0019】

【化6】



【0020】式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基であり、 $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ はそれぞれオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す数で、 m

$1+m2+m3$ が0～90、好ましくは3～60、さらに好ましくは6～45となる数である。

【0021】

【化7】



【0022】式中、 R^8 は、式- R^9O -で示される基、式- $(\text{R}^{10}\text{O})_s$ -で示される基、式- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$ -で示される基又は式- $(\text{R}^{11}\text{O}-\text{COR}^{12}-\text{COO})_t$ 、 R^{11}O -で示される基である。ここで R^9 は炭素数2～36のアルキレン基、アルケニレン基又は2価の芳香族炭化水素基であって、好ましくは炭素数2～18のアルキレン基又はフェニレン基、さらに好ましくは炭素数4～12のアルキレン基である。また R^{10} は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基であり、 s はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1～60の数であり、好ましくは2～40、さらに好ましくは4～30の数である。 R^{11} は炭素数2～18のアルキレン基、アルケニレン基、2価の芳香族炭化水素基又は- $(\text{R}^{13}\text{O})_u$ 、 R^{13}O -であり (R^{13} は炭素数2～4のアルキレン基、 u はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す1～30の数であり、好ましくは1～20、さらに好ましくは2～15の数である)、 R^{12} は炭素数2～18のアルキレン基、アルケニレン基又は2価の芳香族炭化水素基であって、好ましくは炭素数2～12のアルキレン基又はフェニレン基、さらに好ましくは炭素数2～8のアルキレン基である。 t は平均値で1～30、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15の数である。

【0023】これらの化合物の中では、多塩基酸の部分エステルが好ましく、式(I)、(II) 又は (III) で表される化合物から選ばれる化合物がさらに好ましい。式(I) で表される化合物の具体例としては、トリメリット酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エステル、トリメリット酸モノ[2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)エチル]エステル、トリメリット酸モノ(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリオキシエチレン(10))エステル等のトリメリット酸モノ(ω -(メタ)アクリロイルオキシPOA(n))エステル(ここで(メタ)アクリロイルはメタクリロイル又はアクリロイルを示し、POA(n)はオキシエチレン又はオキシプロピレンが平均して1～30モル付加したポリオキシエチレン(以下「POE」と略記することがある)又はポリオキシプロピレン(以下「POP」と

略記することがある)を示す。)が挙げられる。式(I) で表される化合物の具体例としては、POE(8)グリセリントリマレエート、POE(3)グリセリントリマレエート、POP(10)グリセリントリマレエート等のPOA(m)グリセリントリマレエート(ここでPOA(m)はオキシエチレン又はオキシプロピレンが平均して0～90モル付加したポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンを示す。)等が挙げられる。式(III) で表される化合物の具体例としては、グリセリンジマレエート、1,4-ブタンジオールジマレエート、1,6-ヘキサジオールジマレエート等のアルキレンジオールジマレエート、1,6-ヘキサジオールジフマレエート等のアルキレンジオールのジフマレエート、PEG200ジマレエート、PEG600ジマレエート等のポリオキシアルキレングリコールジマレエート(ここでPEG200、PEG600とは、それぞれ平均分子量200又は600のポリエチレングリコールを示す)、両末端にカルボキシル基を有するポリブチレンマレエート、両末端にカルボキシル基を有するポリ(PEG200)マレエート等の両末端カルボン酸型ポリアルキレングリコール/マレイン酸ポリエステル、両末端にカルボキシル基を有するポリブチレンアジペートマレエート、PEG600ジフマレエート等のポリオキシアルキレングリコールジフマレエート、両末端にカルボキシル基を有するポリブチレンフマレエート、両末端にカルボキシル基を有するポリ(PEG200)フマレエート等の両末端カルボン酸型ポリアルキレングリコール/フマル酸ポリエステル等が挙げられる。

【0024】前記化合物(C)は分子量250以上であることが好ましく、さらには250～5000の範囲であること、特に250～3000の範囲であることが好ましい。この範囲であると引火点が高く、安全上望ましいばかりでなく、発煙が少なく作業環境上も好ましい。尚、本発明において、(C)成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

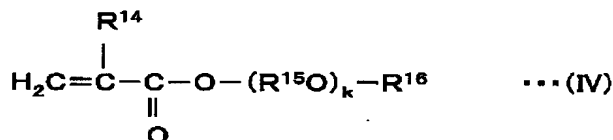
【0025】次に、本発明の(D)同一分子内にゴムに対する反応基Aとアミノ基とを各々1個以上有する化合物において、反応基Aがマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸から

誘導される基であることを必須とする。これらの中でも、反応基Aはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸から誘導される基が好ましく、特にマレイン酸から誘導される基が好ましい。また、アミノ基は、3級のアミノ基であることが好ましく、さらには脂肪族3級アミンから誘導される基であることが好ましい。化合物(D)の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びソルビン酸から選ばれる不飽和カルボン酸のN、N-ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~22、好ましくは4~22)エステル、上記不飽和カルボン酸のN-アルキル(アルキル基の炭素数6~22)-N-(アルキル又はヒドロキシアルキル(アルキル基又はヒドロキシアルキル基の炭素数1~4))アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~4)エステル、上記不飽和カルボン酸のN-[N', N'-ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~22、好ましくは4~22)]アミドが好ましい。尚、本発明において、(D)成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

ましくは4~22)アミド等が挙げられ、マレイン酸のN、N-ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~22、好ましくは4~22)エステル、マレイン酸のN-アルキル(アルキル基の炭素数6~22)-N-(アルキル又はヒドロキシアルキル(アルキル基又はヒドロキシアルキル基の炭素数1~4))アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~4)エステル、マレイン酸のN-[N', N'-ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)アミノアルキル(アルキル基の炭素数1~22、好ましくは4~22)]アミドが好ましい。尚、本発明において、(D)成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】さらに、本発明においては、(E)一般式(IV)

【化8】



で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好適に用いられる。上記一般式(IV)において、R¹⁴は水素、又はメチル基を示し、R¹⁵はエチレン基またはプロピレン基を示す。R¹⁶は飽和若しくは不飽和のアルキル基、アリール基または一部または2か所以上が-OH、-COOH、-(C=O)-で置換されたものであり、R¹⁶部分の末端にカルボキシル基を持ち、かつ、式中kは0~30の整数である。また該アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの分子量は250以上である。上記アルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては各種オクチル基(n-オクチル基、分岐オクチル基、シクロオクチル基など、以下同様)、各種ノニル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種ベヘニル基、各種オクテニル基、各種デセニル基、オレイル基などが挙げられる。アリール基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよく、その例としてはフェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、α-若しくはβ-ナフチル基、各種メチルナフチル基、各種ジメチルナフチル基などが挙げられる。前記一般式の例としては、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。尚、本発明において、(E)成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

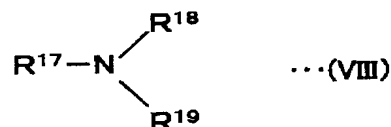
【0027】本発明の(C)成分、(D)成分及び(E)成分は、ゴム成分100質量部に対して、0.1

~10質量部添加することが好ましく、0.5~6質量部の範囲が更に好ましい。

【0028】また、本発明のゴム組成物は、さらに(F)脂肪族アミンを含有することが好ましい。ここで、脂肪族アミンとしては、脂肪族3級アミンが好ましく、式(VIII)で表されるアミンが更に好ましい。

【0029】

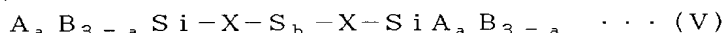
【化9】



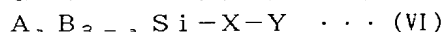
【0030】式中、R¹⁷は炭素数4~24のアルキル基、好ましくは8~22のアルキル基、R¹⁸及びR¹⁹は、それぞれ炭素数1~8のアルキル基、好ましくは1~2のアルキル基を示す。尚、(C)(D)又は(E)成分と(F)成分の比率(C)/(F)、(D)/(F)又は(E)/(F)(質量比)は0.1~10の範囲が好ましく、特に0.2~5の範囲が好ましい。さらに、(F)成分は(A)ゴム100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、さらには0.5~6質量部の範囲が好ましい。

【0031】本発明のゴム組成物においては、本発明の効果をさらに向上させるために、所望により、(G)シランカップリング剤を含有させることが望ましい。このシランカップリング剤としては、従来公知のシランカップリング剤の中から任意のものをを用いることができる。

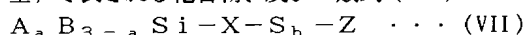
が、特に一般式 (V)



(式中、Aは $C_c H_{2c+1} O$ (cは1~3の整数) 又は塩素原子、Bは炭素数1~3のアルキル基、Xは炭素数1~9の飽和または不飽和アルキレン基あるいは炭素数7~15のアリーレン基、aは1~3の整数、bは1以上の整数で分布を有することもある。但し、aが1のときは2つのBは同じであっても異なってもよく、aが2又は3のときは2つ又は3つのAは同じであっても異なってもよい。) で表される化合物、一般式 (VI)



(式中、A、B、X、aは上記と同じ、Yはメルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基) で表される化合物、及び一般式 (VII)



(式中、A、B、X、a、bは上記と同じ、Zはベンゾチアゾリル基、N、N-ジメチルチオカルバモイル基又はメタクリロイル基、炭素数1~15の飽和又は不飽和の炭化水素基) で表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0032】前記一般式 (V) で表されるシランカップリング剤の例としては、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)トリスルフィドなどが、一般式 (VI) で表されるシランカップリング剤の例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、Y-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、Y-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが、一般式 (VII) で表されるシランカップリング剤の例としては、3-トリメトキシシリプロピル-N、N-ジメチルカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリプロピルメタクリロイルモノスルフィド、3-トリエトキシシリプロピルn-オクチルジスルフィドなどが、それぞれ挙げられる。

【0033】本発明においては、この所望により用いられる (G) 成分のシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、組成物中のその含有量は、前記 (B) 成分に対して1~20質量%の範囲で選ばれる。この含有量が1質量%未

満ではシランカップリング剤を配合した効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方、20質量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる。配合効果及び経済性を考慮すると、この (G) 成分のシランカップリング剤の好ましい含有量は3~15質量%の範囲である。

【0034】本発明における (C)、(D) 及び (E) の化合物の添加方法は、特に限定されず、ゴム成分に通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー等を用いて、添加混合することができる。

【0035】また、本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種配合剤、例えばカーボンブラック、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコッチ防止剤、軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。そして、本発明のゴム組成物はタイヤのトレッドゴムやトレッドベースゴムに好適に用いられる。尚、空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で、例えばトレッド用部材に押し出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

【0036】尚、上記添加剤中、カーボンブラックの場合にその添加量は、ゴム100質量部に対し、0~80質量部、好ましくは0~40質量部の範囲である。カーボンブラックは、製造方法により、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラック等に分類されるが、いずれのものも用いることができる。

【0037】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られたゴム組成物の物性は、以下に示す方法により測定した。

(1) 動的粘弾性

アイティー計測制御(株)製DVA-200を用いて行ない、測定はJISK7198に基づき、試験片は長さ2.0mm×幅5mm×厚さ約2mmのものをを用い、試験温度-80℃~100℃、歪率2%、周波数50Hz、昇温速度5℃/分で行った。60℃における貯蔵弾性率(E')の値を、対象物(比較例1, 5, 9及び13)と対比した指数として第1表~第4表に示した。貯蔵弾性率(E')の指数が大きいほどゴム物性として良好であることを示す。

【0038】(2) 表面荒れ評価

テストピース（縦200mm×幅150mm×厚さ約2mm）の表面状態を肉眼で観察し、下記基準で評価した。尚、表面荒れがないことは、貯蔵弾性率向上剤とゴムとの相溶性あるいは充填剤の分散性が優れていることを示す。

○；全くキズ、凹みが見られない。

△；キズ、凹みが若干見られる。

×；キズ、凹みがかなり見られる。

【0039】（3）ムーニー粘度

JIS K 6300-1994に基づき、125℃にてムーニー粘度〔ML₁₊₄〕を測定し、比較例1、5、9及び13をそれぞれ100として指数表示した。数値が小さいほど加工性が良好である。

【0040】実施例1～12及び比較例1～5

第1表に示す各成分を、第1表に示す配合割合で混合して、ゴム組成物を調製した。調製にはバンバリーミキサー及びローレルミキサーを用いた。加硫は温度165℃で行い、加硫時間はキュラストT90値（分）×1.5倍で規定した。これらのゴム組成物それぞれにおいて、加硫ゴム物性の指標として、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度及び表面荒れの評価を行った。その結果を第1表に示す。尚、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度においては、比較例1を基準として指数表示した。

【0041】

【表1】

第1表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
SEBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸モノリンゴ酸エステル	2					
エチレンジクロールジマレエート		2				
1,6-ヘキサジオールジマレエート			2			
N-(2-カルボキシエチル)マレアミド ⁵				2		
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*6}					2	
トリメリット酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル						2
トリメリット酸モノ(ω-メタクリロイルオキシPOP(9))エステル ^{*8}						
POE(8)グリセリントリマレエート ^{*5}						
グリセリンジマレエート						
ポリブチレンマレエート ^{*5}						
ポリ(PEG200)マレエート ^{*7}						
ポリブチレンアジベートマレエート ^{*8}						
マレイン酸ジエチル						
カプリル酸						
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)						
ビスマレイミド ^{*9}						
加速促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1	1
E ₁ 指数	147	151	134	127	143	142
ムーニー粘度(ML ₁₊₄)	103	102	101	102	99	102
表面荒れ	○	○	○	○	○	○

【0042】

【表2】

第1表-2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸モノリンゴ酸エステル						
エチレンジクロールジマレート						
1,6-ヘキサジオールジマレート						
N-(2-カルボキシエチル)マレアミド						
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*5}						
トリメリット酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル						
トリメリット酸モノ(ω-メタクリロイルオキシPOP(9))エステル ^{*6}	2					
POE(8)グリセリントリマレート ^{*8}		2				
グリセリンジマレート			2			
ポリブチレンマレート ^{*8}				2		
ポリ(PEG200)マレート ^{*7}					2	
ポリブチレンジベートマレート ^{*8}						2
マレイン酸ジエチル						
カプリル酸						
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)						
ビスマレイミド ^{*9}						
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1	1
E' 指数	132	136	141	145	147	133
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	98	96	101	96	94	95
表面荒れ	○	○	○	○	○	○

【0043】

【表3】

第1表-3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸モノリンゴ酸エステル					
エチレンジクロールジマレート					
1,6-ヘキサジオールジマレート					
N-(2-カルボキシエチル)マレアミド					
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*5}					
トリメリット酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル					
トリメリット酸モノ(ω-メタクリロイルオキシPOP(9))エステル ^{*6}					
POE(8)グリセリントリマレート ^{*8}					
グリセリンジマレート					
ポリブチレンマレート ^{*8}					
ポリ(PEG200)マレート ^{*7}					
ポリブチレンジベートマレート ^{*8}					
マレイン酸ジエチル		2			
カプリル酸			2		
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)				2	
ビスマレイミド ^{*9}					2
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1
E' 指数	100	98	95	110	123
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	100	95	93	96	101
表面荒れ	○	○	○	○	×

【0044】*1: ジェイエスアール(株)製

*2: 東海カーボン(株)製 シースト300

*3: 日本シリカ工業(株)製 ニップシールAQ (S_{Hg}=140m²/g: ニップシールVN3を顆粒にしたもの)

*4: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

*5: POE(n)はオキシエチレンがnモル付加したポリオキシエチレンを示し、POP(n)はオキシプロピレンがnモル付加したポリオキシプロピレンを示す。

*6: 式(III)において、R⁸が-(R¹¹O-COR¹²-COO-)、R¹¹O-で示される基であり、R¹¹がブチレン基、R¹²が-CH=CH-、t=4の化合物である。*7: 式(III)において、R⁸が-(R¹¹O-CO R¹²-COO-)、R¹¹O-で示される基であり、R¹¹が-(R¹³O)_uR¹³-(R¹³がエチレン基、u=3、5)であり、R¹²が-CH=CH-、t=4の化合物である。*8: 式(III)において、R⁸が-(R¹¹O-CO R¹²-COO-)、R¹¹O-で示される基であり、R¹¹がブチレン基、R¹²がブチレン基、t=4の化

合物である。

* 9 : ビスマレイミドトリアジン樹脂、三菱ガス化学(株)製、BT-2680を粉砕して使用

* 10 : N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

* 11 : N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-フェニレンジアミン

【0045】実施例13~23及び比較例6~10

第2表に示す各成分を、第2表に示す配合割合で混合し

て、ゴム組成物を調製した。ゴムの調製方法及び加硫方法は実施例1と同様にした。これらのゴム組成物それぞれにおいて、加硫ゴム物性の指標として、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度及び表面荒れの評価を行った。その結果を第2表に示す。尚、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度においては、比較例6を基準として指数表示した。

【0046】

【表4】

第2表-1

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4	4
重合率	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸	0.9					
マレイン酸モノエチル		1				
シクロヘキサ-1,4-ジメタノールジマレエート			1			
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*5}				1		
トリメリット酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル					1	
トリメリット酸モノ(ω-メタクリロイルオキシPOP(8))エステル ^{*6}						1
POE(8)グリセリントリマレエート ^{*5}						
グリセリンジマレエート						
ポリブチレンマレエート ^{*6}						
ポリ(PEG200)マレエート ^{*7}						
ポリブチレンアジベートマレエート ^{*8}						
N,N-ジメチルチルアミン	1.1	1	1	1	1	1
マレイン酸ジエチル						
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)						
ビスマレイミド樹脂 ^{*9}						
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1	1
E' 指数	110	112	115	125	121	121
ムーニー粘度(MLV ₁₊₄)	84	89	91	90	93	90
表面荒れ	○	○	○	○	○	○

【0047】

【表5】

第2表-2

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4
重合率	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸					
マレイン酸モノエチル					
シクロヘキサ-1,4-ジメタノールジマレエート					
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*5}					
トリメリット酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル					
トリメリット酸モノ(ω-メタクリロイルオキシPOP(9))エステル ^{*6}					
POE(8)グリセリントリマレエート ^{*5}	1				
グリセリンジマレエート		1			
ポリブチレンマレエート ^{*6}			1		
ポリ(PEG200)マレエート ^{*7}				1	
ポリブチレンアジベートマレエート ^{*8}					1
N,N-ジメチルチルアミン	1	1	1	1	1
マレイン酸ジエチル					
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)					
ビスマレイミド樹脂 ^{*9}					
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1
E' 指数	114	117	124	126	119
ムーニー粘度(MLV ₁₊₄)	89	84	88	88	90
表面荒れ	○	○	○	○	○

【0048】

【表6】

第2表-3

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸					
マレイン酸モノエチル					
シクロヘキサノ-1,4-ジメチロールジマレエート					
トリメチロールモノ(ω-デカリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*5}					
トリメチロールモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル					
トリメチロールモノ(ω-メタクリロイルオキシPOE(8))エステル ^{*6}					
POE(8)グリセリントリマレエート ^{*8}					
グリセリンジマレエート					
ポリブチレンマレエート ^{*8}					
ポリ(PEG200)マレエート ^{*9}					
ポリブチレンジベートマレエート ^{*8}					
N,N-ジメチルデシルアミン		2	2		
マレイン酸ジエチル		2			
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)				2	
ビスマレイミド樹脂 ^{*9}					2
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1
E' 指数	100	98	95	110	123
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	100	95	89	96	101
透過率	○	○	○	○	×

【0049】実施例24～26及び比較例11～15
第3表に示す各成分を、第3表に示す配合割合で混合して、ゴム組成物を調製した。ゴムの調製方法及び加硫方法は実施例1と同様にした。これらのゴム組成物それぞれにおいて、加硫ゴム物性の指標として、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度及び表面荒れの評価を行った。その結果を第3表に示す。尚、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度においては、比較例11を基準として指数表示した。

【0050】

【表7】

【0051】

【表8】

第3表-1

	実施例24	実施例25	実施例26
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4
亜鉛華	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5
マレイン酸ジ(N,N-ジメチルアミノヘキシル)エステル	2		
マレイン酸モノ(N-ドデシル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノエチル)エステル		2	
フマル酸ジ(N,N-ジメチルアミノヘキシル)エステル			2
マレイン酸ジエチル			
N,N-ジメチルデシルアミン			
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)			
ビスマレイミド樹脂 ^{*9}			
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1
E' 指数	118	113	122
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	94	97	93
透過率	○	○	○

第3表-2

	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
SBR #1502 ^{*1}	100	100	100	100	100
カーボンブラック ^{*2}	10	10	10	10	10
シリカ ^{*3}	40	40	40	40	40
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
マレイン酸ジ(N, N-ジメチルアミノヘキシル)エステル					
マレイン酸モノ(N-ドデシル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノエチル)エステル					
フマル酸ジ(N, N-ジメチルアミノヘキシル)エステル					
マレイン酸ジエチル		2			
N, N-ジメチルステアリンアミン			2		
コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)				2	
ビスマレイミド樹脂 ^{*8}					2
加硫促進剤 ^{*10}	2	2	2	2	2
老化防止剤 ^{*11}	1	1	1	1	1
E' 指数	100	98	93	110	123
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	100	95	88	96	101
表面荒れ	○	○	○	○	×

【0052】実施例27～31、比較例16
第4表に示す各成分を、第4表に示す配合割合で混合して、ゴム組成物を調製した。ゴムの調製方法及び加硫方法は実施例1と同様にした。これらのゴム組成物それぞれにおいて、動的粘弾性測定試験、ムーニー粘度及び表

面荒れの評価を行った。その結果を第4表に示す。尚、動的粘弾性測定試験及びムーニー粘度は、比較例16を基準として指数表示した。

【0053】

【表9】

第4表

	比較例16	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
SBR1712 ^{*12}	110	110	110	110	110	110
RSS#3 ^{*13}	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック ^{*14}	20	20	20	20	20	20
含水ケイ酸 ^{*15}	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤 ^{*4}	4	4	4	4	4	4
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸		2		4	8	
2-アクリロイルオキシエチルアタル酸			2			
トリメリット酸モノ(ω-アクリロイルオキシPOE(10))エステル ^{*8}						2
アロマオイル	5	5	5	5	5	5
ワックス	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DM ^{*16}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤NS ^{*17}	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 ^{*18}	1	1	1	1	1	1
E' 指数	100	149	155	179	191	171
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	100	86	88	83	79	86
表面荒れ	△	○	○	○	○	○

【0054】*12：ジェイエスアール（株）製
*13：天然ゴム
*14：東海カーボン（株）製 シーストKH
*15：日本シリカ工業（株）社製、ニップシールAQ
($S_{H\beta} = 140 \text{ m}^2 / \text{g}$)
*16：ジベンゾチアジルジスルフィド
*17：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド
*18：6C〔N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン

【0055】尚、本願発明のゴム組成物をサイズ205

／60R15の乗用車用タイヤのトレッドに用いることにより、タイヤの操縦安定性が向上することを確認した。

【0056】

【発明の効果】本発明におけるゴム組成物は、無機充填剤の分散性に優れ、従って未加硫ゴムの粘度を上げず、加工性を損なうことなく、ゴムの表面荒れがない上、貯蔵弾性率が改良されている。また、このゴム組成物を空気入りタイヤのトレッド等に用いた場合、操縦安定性の向上がみられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C O 8 K	5/12	C O 8 K	5/12
	5/17		5/17
	5/548		5/548
C O 8 L	9/00	C O 8 L	9/00
	23/22		23/22
(72)発明者	土橋 正明	F ターム(参考)	4J002 AC011 AC031 AC061 AC071
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		AC081 AC091 BB181 CH052
	究所内		DE076 DE086 DE096 DE136
(72)発明者	西 勲		DE146 DE236 DE246 DJ006
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		DJ016 DJ036 DJ046 EH077
	究所内		EH107 EH147 EN028 EN097
(72)発明者	鷹野 哲男		EP027 EX089 FD010 FD016
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		FD209 GN01
	究所内		4J005 AA11 AA12 BA00 BD02 BD03